

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

09.06.2004

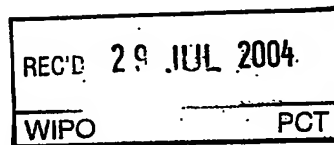
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月 7日
Date of Application:

出願番号 特願2003-348772
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-348772]

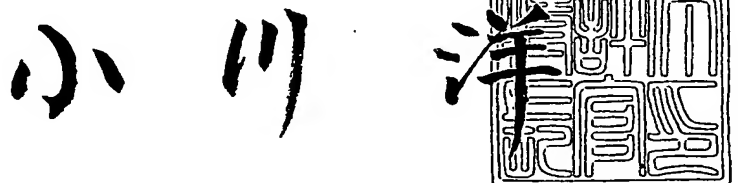
出願人 JFEスチール株式会社
Applicant(s):



PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office



【書類名】 特許願
【整理番号】 2003S01096
【提出日】 平成15年10月 7日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01C 8/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社
 内
 【氏名】 石川 伸
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社
 内
 【氏名】 福田 國夫
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社
 内
 【氏名】 加藤 康
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社
 内
 【氏名】 古君 修
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社
 内
 【氏名】 高尾 研治
【特許出願人】
 【識別番号】 000001258
 【氏名又は名称】 J F E スチール株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099531
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小林 英一
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-293710
 【出願日】 平成14年10月 7日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 018175
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9706373

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

Cを0.03質量%以下、Nを0.03質量%以下、Crを20～45質量%、Moを0.1～5.0質量%含有し、かつC含有量とN含有量の合計が0.03質量%以下を満足し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる組成を有するステンレス鋼であって、かつ前記ステンレス鋼の表面の不働態皮膜に含有されるCr含有量とFe含有量から算出されるCr/Fe比が原子数比で1以上であることを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼。

【請求項 2】

前記ステンレス鋼が、前記組成に加えて下記の(1)～(4)の群から選ばれる1種以上を含有することを特徴とする請求項1に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼。

- (1) Si: 1.0質量%以下
- (2) Mn: 1.0質量%以下
- (3) Al: 0.001～0.2質量%以下
- (4) TiまたはNbを0.01～0.5質量%、あるいはTiおよびNbを合計0.01～0.5質量%

【請求項 3】

前記不働態皮膜に含有される酸素のうち、金属酸化物の状態で存在する酸素: O(M)の含有量と、金属水酸化物の状態で存在する酸素: O(H)の含有量から算出されるO(M)/O(H)比が、原子数比で0.9以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼。

【請求項 4】

前記不働態皮膜に含有されるAlの含有量、Crの含有量およびFeの含有量から算出されるAl/(Cr+Fe)比が、原子数比で0.05未満であることを特徴とする請求項1、2または3に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼。

【請求項 5】

固体高分子膜、電極およびセパレータとからなる固体高分子型燃料電池であって、前記セパレータとして請求項1～4のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼を用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼とその製造方法およびそのステンレス鋼を用いた固体高分子型燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐久性に優れるとともに接触抵抗値の小さい固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼とその製造方法、ならびにそのステンレス鋼製セパレータを用いた固体高分子型燃料電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境保全の観点から、発電効率に優れ、 CO_2 を排出しない燃料電池の開発が進められている。この燃料電池は H_2 と O_2 を反応させて電気を発生させるものであり、使用される電解質の種類により、リン酸型燃料電池、溶融炭酸塩型燃料電池、固体電解質型燃料電池、アルカリ型燃料電池、固体高分子型燃料電池等が開発されている。

【0003】

これらの燃料電池のうち、固体高分子型燃料電池は、他の燃料電池に比べて、
(a) 発電温度が 80°C 程度であり、格段に低い温度で発電できる、
(b) 燃料電池本体の軽量化、小型化が可能である、
(c) 短時間で立上げできる、
等の利点を有している。このため、固体高分子型燃料電池は、電気自動車の搭載用電源、家庭用の定置型発電機、携帯用の小型発電機として利用するべく、今日もっとも注目されている燃料電池である。

【0004】

固体高分子型燃料電池は、高分子膜を介して H_2 と O_2 から電気を取り出すものであり、図1に示すように、ガス拡散層2, 3 (たとえばカーボンペーパー等) およびセパレータ4, 5によって膜-電極接合体1を挟み込み、これを単一の構成要素 (いわゆる単セル) とし、セパレータ4とセパレータ5との間に起電力を生じさせるものである。

【0005】

なお膜-電極接合体1は、MEA (すなわち Membrane-Electrode Assembly) と呼ばれており、高分子膜とその膜の表裏面に白金系触媒を担持したカーボンブラック等の電極材料を一体化したものであり、厚さは数 $10\mu\text{m}$ ~数 $100\mu\text{m}$ である。ガス拡散層2, 3は、膜-電極接合体1と一体化される場合も多い。

【0006】

固体高分子型燃料電池を上記した用途に適用する場合は、このような単セルを直列に数十~数百個つないで燃料電池スタックを構成して使用している。

【0007】

セパレータ4, 5には、
(A) 単セル間を隔てる隔壁としての役割に加え、
(B) 発生した電子を運ぶ導電体、
(C) O_2 (すなわち空気) と H_2 が流れる空気流路、水素流路、
(D) 生成した水やガスを排出する排出路
としての機能が求められる。さらに固体高分子型燃料電池を実用に供するためには、耐久性や電気伝導性に優れたセパレータ4, 5を使用する必要がある。

【0008】

耐久性に関しては、電気自動車の搭載用電源として使用される場合は、約5000時間と想定されている。あるいは家庭用の定置型発電機等として使用される場合は、約40000時間と想定されている。したがってセパレータ4, 5には、長時間の発電に耐えられる耐食性等の特性が要求される。

【0009】

また電気伝導性に関しては、セパレータ4, 5とガス拡散層2, 3との接触抵抗は極力低いことが望まれる。その理由は、セパレータ4, 5とガス拡散層2, 3との接触抵抗が増大すると、固体高分子型燃料電池の発電効率が低下するからである。つまり、接触抵抗が小さいほど、電気伝導性が優れている。

【0010】

現在までに、セパレータ4, 5としてグラファイトを用いた固体高分子型燃料電池が実用化されている。このグラファイトからなるセパレータ4, 5は、接触抵抗が比較的低く、しかも腐食しないという利点がある。しかしながら衝撃によって破損しやすいので、小型化が困難であり、しかも空気流路6, 水素流路7を形成するための加工コストが高いという欠点がある。グラファイトからなるセパレータ4, 5が有するこれらの欠点は、固体高分子型燃料電池の普及を妨げる原因になっている。

【0011】

そこでセパレータ4, 5の素材として、グラファイトに替えて金属素材を適用する試みがなされている。特に、耐久性向上の観点から、ステンレス鋼を素材としたセパレータ4, 5の実用化に向けて、種々の検討がなされている。

【0012】

たとえば特開平8-180883号公報には、不働態皮膜を形成しやすい金属をセパレータとして用いる技術が開示されている。しかし不働態皮膜の形成は、接触抵抗の上昇を招くことになり、発電効率の低下につながる。このため、これらの金属素材は、カーボン素材と比べて接触抵抗が大きく、しかも耐食性が劣る等の改善すべき問題点が指摘されていた。

【0013】

また特開平10-228914号公報には、SUS304等の金属セパレータの表面に金めっきを施すことにより、接触抵抗を低減し、高出力を確保する技術が開示されている。しかし、薄い金めっきではピンホールの発生防止が困難であり、逆に厚い金めっきではコストの問題が残る。

【0014】

また特開2000-277133号公報には、フェライト系ステンレス鋼基材にカーボン粉末を分散させて、電気伝導性を改善したセパレータを得る方法が開示されている。しかしながらカーボン粉末を用いた場合も、セパレータの表面処理には相応のコストがかかることから、依然としてコストの問題が残っている。また、表面処理を施したセパレータは、組立て時にキズ等が生じた場合に、耐食性が著しく低下するという問題点も指摘されている。

【0015】

さらに、ステンレス鋼に表面処理を施さず、そのままセパレータに適用しようとする試みがなされている。たとえば特開2000-239806号公報や特開2000-294255号公報には、Cu, Niを積極的に添加した上で、S, P, N等の不純物元素を低減し、かつ $C+N \leq 0.03$ 質量%, $10.5 \text{質量}\% \leq Cr+3 \times Mo \leq 43 \text{質量}\%$ を満足するセパレータ用フェライト系ステンレス鋼が開示されている。特開2000-265248号公報や特開2000-294256号公報には、Cu, Niを0.2質量%以下に制限して金属イオンの溶出を抑えた上で、S, P, N等の不純物元素を低減し、かつ $C+N \leq 0.03$ 質量%, $10.5 \text{質量}\% \leq Cr+3 \times Mo \leq 43 \text{質量}\%$ を満足するセパレータ用フェライト系ステンレス鋼が開示されている。

【0016】

しかし、これらの発明は、いずれもステンレス鋼の成分を所定の範囲に規定して、不働態皮膜を強固にすることによって、表面処理を施さず、そのまま使用しても溶出金属イオンによる電極担持触媒の触媒能の劣化を低減し、腐食生成物による電極との接触抵抗の増加を抑制しようとする思想に基づいている。したがって、ステンレス鋼自体の接触抵抗を低下させようとするものではない。また数万時間の発電に耐える耐久性（すなわち耐出力電圧低下）を確保できるものでもない。

【特許文献1】特開平8-180883号公報

【特許文献2】特開平10-228914号公報

【特許文献3】特開2000-277133号公報

【特許文献4】特開2000-239806 号公報

【特許文献5】特開2000-294255 号公報

【特許文献6】特開2000-265248 号公報

【特許文献7】特開2000-294256 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明は、従来の技術が抱えている上記のような問題点に鑑み、耐食性が良好であると同時に、接触抵抗が小さい（すなわち電気伝導性に優れる）固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼、およびそれを用いた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【0018】

すなわち本発明は、素材となるステンレス鋼の成分のみならず表面に存在する不働態皮膜の成分を所定の範囲に規定することにより、表面処理を施さなくても接触抵抗が小さく、発電効率が優れ、かつステンレス鋼自体の耐食性が高い固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼、およびそれを用いた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明者は、接触抵抗を低く抑えた上で、高い耐食性を発揮するためのステンレス鋼製セパレータについて、ステンレス鋼の成分、不働態皮膜の成分の観点から鋭意研究を行なった。その結果、Moを含有した高純度フェライト系ステンレス鋼を素材として、その表面に生成する不働態皮膜の成分を調整することによって接触抵抗が大幅に低減されることを見出した。

【0020】

まず本発明を想到するにいたった実験結果について説明する。

【0021】

実験では、C：0.004質量％，N：0.007質量％，Si：0.1質量％，Mn：0.1質量％，Cr：30.5質量％，Mo：1.85質量％，P：0.03質量％，S：0.005質量％を含有し、冷間圧延を施したフェライト系ステンレス鋼（板厚0.5mm）を素材とした。一部の素材には大気中で焼鈍（950℃，2分間）を行なった後、湿式で600番研磨を行なった。また、他の素材には、露点-60℃の75体積％H₂+25体積％N₂雰囲気中で焼鈍（950℃，2分間）を行ない、いわゆるBA仕上げとした。さらに、硝酸を10質量％，塩酸を50質量％，ピクリン酸を1質量％含む酸性水溶液を用いて、これらの素材に種々の温度，時間でエッチング処理を行なった後、純水洗浄，冷風乾燥して、接触抵抗の測定に供した。

【0022】

接触抵抗の測定は、同一条件でエッチング処理した試験片（50mm×50mm）を4枚準備して、図2に示すように2枚の試験片8を、その両側から同じ大きさの3枚のカーボンペーパー（東レ製TGP-H-120）9で交互に挟み、さらに銅板に金めっきを施した電極10を接触させ、単位面積あたり137.2N/cm²（すなわち14kgf/cm²）の圧力をかけて試験片8間の抵抗を測定した。その測定値に接触面の面積を乗じ、さらに接触面の数（=2）で除した値を接触抵抗値とした。

【0023】

なお接触抵抗値は、2枚1組の試験片8を交換しながら6回測定した測定値に基づいてそれぞれ算出し、その平均値を表1に示す。

【0024】

参考例として、表面に金めっき（厚さ約0.1μm）を施したステンレス鋼板（厚さ0.3mm，SUS304相当）およびグラファイト板（厚さ5mm）についても、同様の測定を行ない、接触抵抗値を算出した。その結果を表1に併せて示す。

【0025】

またエッチング処理を施した後の不働体皮膜を光電子分光法によって測定し、ピーク分離法により不働体皮膜中（すなわち酸化状態）のFe, Cr, Alのスペクトル強度を算出し、このスペクトル強度からCr含有量, Fe含有量, Al含有量を求めた。さらにそのCr含有量, Fe含有量からCr, Feの原子数を算出してCr/Fe比を原子数の比で算出した。またCr含有量, Fe含有量, Al含有量からCr, Fe, Alの原子数を算出してAl/(Cr+Fe)比を原子数の比で算出した。その結果を表1に示す。

【0026】

不働体皮膜に含有されるO（酸素）のうち、金属酸化物の状態で存在する酸素（以下、O(M) という）と、金属水酸化物の状態で存在する酸素（以下、O(H) という）をピーク分離してそれぞれのスペクトル強度を算出し、O(M) とO(H) の原子数を算出してO(M)/O(H) 比を原子数の比で算出した。その結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

	仕上	エッチング処理		不働態皮膜			接触抵抗値 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
		処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	処理時間 (秒)	Cr/Fe 比	O(M)/O(H) 比	Al/(Cr+Fe) 比	
ステンレス鋼板	研磨	30	60	0.48	1.84	0.01	80.1
		30	120	0.60	1.68	0.02	75.3
		30	300	0.78	1.55	0.01	55.6
		45	60	0.95	1.21	0.02	39.1
		45	120	1.08	1.15	<0.01	9.8
		45	300	1.20	0.97	<0.01	9.2
		60	60	1.28	0.91	<0.01	9.1
		60	120	1.65	0.62	<0.01	6.3
		60	300	1.76	0.58	<0.01	5.2
		処理なし		0.33	1.99	0.07	94.2
	BA	45	60	1.85	0.87	0.10	21.5
		45	120	2.20	0.95	0.08	9.5
		45	300	2.63	0.97	0.06	8.3
		60	60	2.01	0.88	0.06	9.3
		60	120	2.42	0.74	0.04	6.1
		60	300	2.55	0.54	<0.01	5.0
		処理なし		2.88	0.75	0.61	48.6
金めっきSUS304						2.1	
グラファイト						3.0	

【0028】

表1から明らかなように、ステンレス鋼板をエッチング処理することによって接触抵抗値は低下する。特に、不働体皮膜のCr/Fe比が原子数比で1以上であれば、ステンレス鋼板の接触抵抗値は $10\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下となる。またO(M)/O(H) 比が原子数比で0.9以下では、接触抵抗値がさらに低減して $8\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下となる。

【0029】

さらにBA仕上げとしたステンレス鋼では、不働体皮膜中にAlが含まれているが、エッチング処理によってAl含有量を低下させると、接触抵抗値も低下する。このとき、不働体

皮膜を構成する主要な金属元素であるCr, Fe, Alのそれぞれの含有量から算出されるAl/(Cr+Fe)比が原子数比で0.05未満であれば、BA仕上げとしたステンレス鋼板の接触抵抗値は $10\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下となる。

【0030】

接触抵抗値が $10\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であれば、燃料電池の特性にほとんど悪影響を及ぼさない。

【0031】

これまで耐食性の観点から不動態皮膜のCr/Fe比の影響が調査された例はあるが、この実験によって、不動態皮膜の成分を調整すれば接触抵抗値を大幅に低減できるという従来にない知見を得た。この知見に基づいて完成された本発明は下記の通りである。

【0032】

1. Cを0.03質量%以下、Nを0.03質量%以下、Crを20～45質量%、Moを0.1～5.0質量%含有し、かつC含有量とN含有量の合計が0.03質量%以下を満足し、残部がFeおよび不可避的不純物からなる組成を有するステンレス鋼であって、かつ前記ステンレス鋼の表面の不動態皮膜に含有されるCr含有量とFe含有量から算出されるCr/Fe比が原子数比で1以上であることを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼。

【0033】

2. 前記ステンレス鋼が、前記組成に加えて下記の(1)～(4)の群から選ばれる1種以上を含有することを特徴とする上記1に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼。

【0034】

(1) Si: 1.0質量%以下

(2) Mn: 1.0質量%以下

(3) Al: 0.001～0.2質量%以下

(4) TiまたはNbを0.01～0.5質量%、あるいはTiおよびNbを合計0.01～0.5質量%

3. 前記不動態皮膜に含有される酸素のうち、金属酸化物の状態で存在する酸素: O(M)の含有量と、金属水酸化物の状態で存在する酸素: O(H)の含有量から算出されるO(M)/O(H)比が、原子数比で0.9以下であることを特徴とする上記1または2に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼。

【0035】

4. 前記不動態皮膜に含有されるAlの含有量、Crの含有量およびFeの含有量から算出されるAl/(Cr+Fe)比が、原子数比で0.05未満であることを特徴とする上記1, 2または3に記載の固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼。

【0036】

5. 固体高分子膜、電極およびセパレータとからなる固体高分子型燃料電池であって、前記セパレータとして上記1～4のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼を用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【発明の効果】

【0037】

以上に説明したように本発明によれば、接触抵抗値が低く、かつ耐食性に優れた固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼が得られる。したがって、従来は耐久性の問題から高価なグラファイト製セパレータを使用していた固体高分子型燃料電池に、安価なステンレス鋼製セパレータを提供することが可能となった。

【0038】

なお、本発明は、固体高分子型燃料電池セパレータに限らず、電気伝導性を有するステンレス鋼製電気部品としても広く利用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

まず、本発明に係るセパレータ用ステンレス鋼の成分の限定理由を説明する。

【0040】

C: 0.03質量%以下, N: 0.03質量%以下, C+N: 0.03質量%以下

CおよびNは、ともにステンレス鋼中のCrと反応し、粒界にCr炭窒化物として析出するので、耐食性の低下をもたらす。したがってC, Nは、いずれも含有量が小さいほど好ましく、C: 0.03質量%以下, N: 0.03質量%以下であれば、耐食性を著しく低下させることはない。また、C含有量とN含有量の合計（以下、C+Nという）が0.03質量%を超えると、セパレータをプレス加工する際に生じる割れが著しく増加する。したがってC+Nは、0.03質量%以下とする。好ましくは、C: 0.015質量%以下, N: 0.015質量%以下, C+N: 0.02質量%以下である。

【0041】

Cr: 20~45質量%

Crは、ステンレス鋼板の耐食性を確保するために必要な元素であり、Cr含有量が20質量%未満では、セパレータとして長時間の使用に耐えられない。また、Cr含有量が20質量%未満では、不働態皮膜のCr/Fe比を1以上に調整して、接触抵抗値を $10\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下とすることが困難である。一方、Cr含有量が45質量%を超えると、 σ 相の析出によって靱性が低下する。したがってCr含有量は、20~45質量%とした。好ましくは22~35質量%である。

【0042】

Mo: 0.1~5.0 質量%

Moは、ステンレス鋼板の耐隙間腐食性を改善するのに有効な元素である。この効果を発揮するためには、0.1質量%以上含有させる必要がある。一方、5.0質量%を超えて添加すると、ステンレス鋼が著しく脆化して生産が困難になる。したがってMo含有量は、0.1~5.0 質量%とした。好ましくは0.5~3.0 質量%である。

【0043】

本発明に係るセパレータ用ステンレス鋼は、上記した組成に加えて、次の成分についても含有量を規定することが望ましい。

【0044】

Si: 1.0質量%以下

Siは、脱酸のために有効な元素であり、ステンレス鋼の溶製段階で添加される。しかし過度に含有させるとステンレス鋼板が硬質化し、しかも延性が低下する。したがってSi含有量の上限を1.0質量%とするのが好ましい。さらに好ましくは0.01~0.6 質量%である。

【0045】

Mn: 1.0質量%以下

Mnは、Sと結合し、ステンレス鋼に固溶したSを低減する効果を有するので、Sの粒界偏析を抑制し、熱間圧延時の割れを防止するのに有効な元素である。Mn含有量が1.0質量%以下であれば、この効果を十分に発揮する。好ましくは0.001~0.8 質量%である。

【0046】

Al: 0.001~0.2 質量%

Alは、製鋼工程における脱酸に有効な元素であり、その効果を得るためには0.001質量%以上が必要である。一方、0.2 質量%を超えて添加しても、その効果は飽和し、コストアップとなる。したがってAl含有量は、0.001~0.2 質量%とするのが好ましい。

【0047】

Tiを0.01~0.5 質量%またはNbを0.01~0.5 質量%, あるいはTiおよびNbを合計0.01~0.5 質量%

TiおよびNbは、ステンレス鋼中のC, Nを炭窒化物として固定し、プレス成形性を改善するのに有効な元素である。C含有量とN含有量が上記した範囲を満足し、TiまたはNbを添加する場合は、Ti含有量が0.01質量%以上またはNb含有量が0.01質量%以上でその効果が発揮される。またTiおよびNbを添加する場合は、TiおよびNbを合計0.01質量%以上含有すると、その効果が発揮される。一方、TiまたはNbを添加する場合に、Ti含有量が0.5質量%またはNb含有量が0.5質量%を超えると、その効果は飽和する。またTiおよびNbを

添加する場合は、TiおよびNbが合計 0.5質量%を超えると、その効果は飽和する。したがってTiまたはNbを添加する場合は、Tiを0.01~0.5 質量%またはNbを0.01~0.5 質量%含有させ、TiおよびNbを添加する場合は、TiおよびNbを合計0.01~0.5 質量%させるのが好ましい。

【0048】

本発明では、セパレータの素材となるステンレス鋼板の熱間加工性を向上するために上記した元素の他に、Ca, Mg, REM (すなわち希土類元素), Bをそれぞれ 0.1質量%以下、あるいはステンレス鋼板の靱性向上の目的でNi: 1 質量%以下を添加しても良い。また、接触抵抗値を低減するために、Ag: 1 質量%以下, Cu: 5 質量%以下を添加し、さらにAgを微細に分散させる目的でV: 0.5質量%以下を添加しても良い。

【0049】

その他の元素は、残部Feおよび不可避免の不純物である。

【0050】

次に、本発明に係るセパレータ用ステンレス鋼が具備すべき特性について説明する。

【0051】

ステンレス鋼板表面の不働態皮膜のCr/Fe比: 原子数比で1以上

不働態皮膜の成分は接触抵抗値を低減する上で重要な要因であり、接触抵抗値を低くするためには、不働態皮膜のCr含有量とFe含有量から算出されるCr/Fe比を高くする必要がある。前記した実験結果で説明した通り、 $10\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下の接触抵抗値を得るためには、Cr/Fe比を原子数比で1以上とする必要がある。

【0052】

ステンレス鋼板表面の不働態皮膜のO(M)/O(H) 比: 原子数比で 0.9以下

不働態皮膜に含有されるO(酸素)の結合状態も、接触抵抗値を低減する上で重要な因子である。接触抵抗値を低減するためには、金属酸化物の状態で存在する酸素(すなわちO(M))と金属水酸化物の状態で存在する酸素(すなわちO(H))から算出されるO(M)/O(H) 比を低くするのが有効である。前記した実験結果で説明した通り、O(M)/O(H) 比を原子数比で 0.9以下とすれば、 $8\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下の接触抵抗値が得られる。

【0053】

ステンレス鋼板表面の不働態皮膜のAl/(Cr+Fe) 比: 原子数比で0.05未満

不働態皮膜にAl酸化物が含まれると、接触抵抗値が増加する。酸洗仕上げや研磨仕上げのステンレス鋼板に比べて、BA仕上げのステンレス鋼板では不働態皮膜に含まれるAlが多い。したがってBA仕上げのステンレス鋼板の接触抵抗値を低減するためには、不働態皮膜中のAl量を減少させる必要がある。前記した実験結果で説明した通り、不働態皮膜のCr含有量, Fe含有量, Al含有量から算出されるAl/(Cr+Fe) 比を原子数比で0.05未満とすれば、BA仕上げのステンレス鋼板においても $10\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下の接触抵抗値が得られる。

【0054】

このように不働態皮膜のCr含有量, Fe含有量, Al含有量およびO(酸素)の結合状態を調整するためには、酸を用いたエッチング, 酸性水溶液への浸漬, 電解エッチング等の手法を用いることができる。

【0055】

このような不働態皮膜の組成の調整は、ステンレス鋼板をセパレータに加工する前に行なっても良いし、あるいはセパレータに加工した後で行なっても良い。ただし、Cr/Fe比, O(M)/O(H) 比, Al/(Cr+Fe) 比を所定の範囲に安定して維持するためには、セパレータに加工した後で酸洗処理を行なうのが好ましい。

【0056】

このようにして作製したステンレス鋼製セパレータを用いて固体高分子型燃料電池を製造すると、接触抵抗値が低く、発電効率が優れ、かつ耐食性が高い固体高分子型燃料電池が製造できる。

【実施例】

【0057】

〔実施例1〕

転炉および強攪拌真空酸素脱炭処理法（SS-VOD）によって表2に示す成分のステンレス鋼を溶製し、さらに連続鑄造法によって厚さ200mmのスラブとした。このスラブを1250℃に加熱した後、熱間圧延によって厚さ4mmの熱延ステンレス鋼板とし、さらに焼鈍（850～1100℃）および酸洗処理を施した。次いで、冷間圧延によって厚さ0.3mmとし、さらに焼鈍（850～1100℃）および酸洗処理の後、調質圧延を行ない、いわゆる2B仕上げの冷延ステンレス鋼板とした。

【0058】

【表 2】

鋼番号	成分 (質量%)												備考
	C	N	C + N	Si	Mn	Al	P	S	Cr	Mo	Nb	Ti	
1	0.0080	0.0088	0.0168	0.21	0.31	0.011	0.024	0.006	15.2	1.75	—	0.10	比較例
2	0.0029	0.0022	0.0051	0.22	0.21	0.014	0.019	0.006	30.2	0.03	0.24	—	比較例
3	0.0034	0.0035	0.0069	0.20	0.17	0.015	0.020	0.003	22.3	0.40	0.31	—	発明例
4	0.0075	0.0062	0.0137	0.10	0.25	0.008	0.022	0.008	23.1	2.14	0.32	—	発明例
5	0.0042	0.0031	0.0073	0.25	0.22	0.004	0.019	0.004	22.9	3.05	—	—	発明例
6	0.0051	0.0075	0.0126	0.55	0.21	0.019	0.025	0.006	31.5	1.85	0.25	—	発明例
7	0.0420	0.0200	0.0620	0.15	0.21	0.016	0.027	0.004	29.5	2.00	—	0.21	比較例
8	0.0210	0.0250	0.0460	0.21	0.25	0.012	0.028	0.003	29.1	2.15	—	0.22	比較例
9	0.0083	0.0051	0.0134	0.18	0.20	0.014	0.026	0.006	29.5	1.96	0.11	0.12	発明例

【0059】

得られた冷延ステンレス鋼板の板幅方向中央部かつ長手方向中央部から 200mm×200mm の試験片を 4 枚ずつ切り出した。鋼番号 1～9 の冷延ステンレス鋼板から各々切り出した 4 枚の試験片にプレス加工を施して、所定の形状を有するセパレータとした。その後、各鋼番号毎に一部のセパレータに不動態皮膜の組成調整処理を施して Cr/Fe 比を調整した。

ここで不働態皮膜の組成調整処理を行なう際には、A：硝酸を10質量%と塩酸を50質量%とピクリン酸を1質量%含む溶液（50℃，120 秒）あるいはB：硝酸を5質量%とフッ酸を20質量%含む溶液（50℃，300秒）を用いた。

【0060】

また、不働態皮膜の組成調整処理を行なわなかった場合はプレス加工後に、不働態皮膜のCr含有量，Fe含有量，Al含有量，金属酸化物として存在するO含有量，金属水酸化物として存在するO含有量を測定し、さらに各元素の原子数を算出した上で、Cr/Fe比，O(M)/O(H)比，Al/(Cr+Fe)比を算出した。不働態皮膜の組成調整処理を行なった場合はプレス加工後さらに、不働態皮膜の組成調整処理を施した後に、不働態皮膜のCr含有量，Fe含有量，Al含有量，金属酸化物として存在するO含有量，金属水酸化物として存在するO含有量を測定し、さらに各元素の原子数を算出した上で、Cr/Fe比，O(M)/O(H)比，Al/(Cr+Fe)比を算出した。なお、それぞれの元素の含有量は、光電子分光法を用いてスペクトル強度をピーク分離して求めた。

【0061】

こうして不働態皮膜の組成調整処理を行なったセパレータと処理を行なわなかったセパレータを用いて、それぞれ発電特性を調査した。発電特性の評価のために、高分子膜と電極、さらにガス拡散層2，3が一体化された有効面積50cm²の膜-電極接合体1（エレクトロケム社製 FC50-MEA）を用いて、図1に示す形状の単セルを作成した。単セルの空気流路6と水素流路7は、いずれも高さ1mm，幅2mmの矩形とし、全体で17列配置した。カソード側には空気を流し、アノード側には超高純度水素（純度 99.9999体積%）を80±1℃に保持したバブラにより加湿した後供給して、電流密度 0.4A/cm²（条件1）および 0.7A/cm²（条件2）の出力電圧を測定した。

【0062】

また電流密度0.4A/cm²の条件で2000時間にわたって連続して稼動させた後、条件1および条件2の出力電圧を測定した。この単セルの発電実験の間中は、単セル本体の温度は80±1℃に保持した。また膜-電極接合体1，カーボンペーパー9等は試験片を替えるたびに新品に取り替えた。

【0063】

参考例として、ステンレス鋼板（SUS304相当）を上記の鋼番号1～9と同様の形状に加工した後、表面に金めっき（厚さ約 0.1μm）を施したセパレータ、および厚さ3mmのグラファイト板の片面に幅2mm，高さ1mmの溝を2mm間隔で17列配置したセパレータを用いて、電流密度 0.4A/cm² および0.7A/cm²の出力電圧を測定した。出力電圧の測定方法は、上記の鋼番号1～9と同じである。

【0064】

その結果を表3に示す。

【0065】

【表3】

鋼 番 号	組成調整処理 *	不働態皮膜			出力電圧 (V)				備考	
		Cr/Fe比	O(M)/O(H)比	Al/ (Cr+Fe)比	初期		2000時間後			
					条件1	条件2	条件1	条件2		
ステン レス 鋼 板	1	なし	0.33	1.85	0.06	0.36	—	—	—	比較例
		A	0.88	0.99	<0.01	0.56	0.32	0.21	—	比較例
		B	0.71	0.87	<0.01	0.51	—	—	—	比較例
	2	なし	0.38	2.05	0.06	0.42	—	—	—	比較例
		A	1.59	0.88	<0.01	0.67	0.57	0.27	—	比較例
		B	1.52	0.92	<0.01	0.66	0.51	0.33	—	比較例
	3	なし	0.34	1.98	0.07	0.38	—	—	—	比較例
		A	1.29	0.77	<0.01	0.67	0.58	0.64	0.55	発明例
		B	1.04	0.95	<0.01	0.66	0.50	0.63	0.47	発明例
	4	なし	0.38	1.87	0.05	0.36	—	—	—	比較例
		A	1.39	0.85	<0.01	0.67	0.58	0.64	0.55	発明例
		B	1.36	0.74	<0.01	0.67	0.58	0.65	0.56	発明例
	5	なし	0.40	1.93	0.04	0.37	—	—	—	比較例
		A	1.37	0.78	<0.01	0.67	0.58	0.65	0.56	発明例
		B	1.26	0.90	<0.01	0.66	0.54	0.65	0.50	発明例
	6	なし	0.48	2.12	0.07	0.44	—	—	—	比較例
		A	1.75	0.59	<0.01	0.68	0.59	0.66	0.57	発明例
		B	1.58	0.60	<0.01	0.67	0.58	0.65	0.56	発明例
	7	なし	0.55	2.10	0.07	0.42	—	—	—	比較例
		A	1.81	0.61	<0.01	0.68	0.58	0.40	—	比較例
		B	1.60	0.55	<0.01	0.68	0.59	0.40	—	比較例
	8	なし	0.48	1.91	0.05	0.39	—	—	—	比較例
		A	1.65	0.58	<0.01	0.67	0.59	0.36	—	比較例
		B	1.49	0.59	<0.01	0.67	0.58	0.31	—	比較例
	9	A	1.77	0.71	<0.01	0.68	0.58	0.66	0.56	発明例
金めっきSUS304					0.70	0.61	0.68	0.60	—	
グラファイト					0.69	0.60	0.67	0.60	—	

* A: 硝酸10質量%+塩酸50質量%+ピクリン酸1質量% (50℃, 120秒)

B: 硝酸5質量%+フッ酸20質量% (50℃, 300秒)

—: 測定せず

【0066】

表3から明らかなように、本発明の成分範囲を満足するステンレス鋼（すなわち鋼番号3～6および9）にAまたはBの液を用いて処理を行ない、不働態皮膜の成分を調整しCr/Fe比を1以上としたセパレータを用いた単セルは、初期の出力電圧および2000時間経過後の出力電圧ともに、金めっきを施したセパレータやグラファイト板のセパレータと同等の出力電圧が得られ、十分に実用に耐え得るレベルであった。

【0067】

さらに、O(M)/O(H)比が0.9以下のセパレータを用いた単セルは、性能が一層向上し、初期の出力電圧および2000時間経過後の出力電圧ともに、金めっきを施したセパレータやグラファイト板のセパレータと同等の出力電圧が得られた。

【0068】

一方、本発明の成分範囲を外れるステンレス鋼（すなわち鋼番号1, 2, 7, 8）では、不働態皮膜の組成調整処理の有無に関わらず、初期の出力電圧および2000時間経過後の出力電圧は、いずれも金めっきを施したセパレータやグラファイト板のセパレータに比べて低下した。

【0069】

また、本発明の成分範囲を満足するステンレス鋼（すなわち鋼番号3～6および9）で

あっても不働態皮膜の組成調整処理を行なわなかった場合、不働態皮膜のCr/Fe比が低く、初期の出力電圧は、金めっきを施したセパレータやグラファイト板のセパレータに比べて低下した。

【0070】

【実施例2】

実施例1で用いた熱延ステンレス鋼板を、冷間圧延によって厚さ0.2mmとし、さらに露点-60℃のアンモニア分解ガス中で焼鈍（850～1050℃）を施し、いわゆるBA仕上げの冷延ステンレス鋼板とした。

【0071】

得られた冷延ステンレス鋼板から、実施例1と同じ方法で試験片を採取し、所定の形状を有するセパレータとした。さらに、このセパレータの不働態皮膜のCr/Fe比、O(M)/O(H)比、Al/(Cr+Fe)比を算出した。なお、セパレータの形状や成形方法、不働態皮膜の組成調整処理、各元素の含有量の測定方法は実施例1と同じであるから説明を省略する。

【0072】

さらに実施例1と同様に、セパレータの発電特性を調査した。それらの結果を表4に示す。

【0073】

【表 4】

鋼 番 号	組成調整処理 ※	不働態皮膜			出力電圧 (V)				備考	
		Cr/Fe 比	O(M)/O(H) 比	Al/ (Cr+Fe) 比	初期		2000 時間後			
					条件 1	条件 2	条件 1	条件 2		
ス テ ン レ ス 鋼 板	1	なし	0.88	0.95	0.41	0.48	—	—	—	比較例
		A	0.79	0.99	0.02	0.56	0.56	0.19	—	比較例
		B	0.81	1.12	0.02	0.52	—	—	—	比較例
	2	なし	2.43	0.79	0.49	0.62	0.47	0.38	—	比較例
		A	2.30	0.77	0.03	0.65	0.57	0.30	—	比較例
		B	1.98	0.68	0.02	0.66	0.57	0.32	—	比較例
	3	なし	1.43	1.08	0.44	0.62	0.47	0.60	0.44	発明例
		A	1.38	1.05	0.02	0.67	0.50	0.65	0.48	発明例
		B	1.25	0.93	0.03	0.67	0.52	0.64	0.49	発明例
	4	なし	1.60	1.19	0.39	0.63	0.47	0.61	0.45	発明例
		A	1.44	1.03	0.01	0.66	0.51	0.63	0.47	発明例
		B	1.38	0.81	<0.01	0.67	0.58	0.65	0.55	発明例
	5	なし	1.52	1.11	0.37	0.62	0.46	0.60	0.44	発明例
		A	1.48	1.05	0.01	0.67	0.51	0.65	0.48	発明例
		B	1.47	0.75	<0.01	0.68	0.58	0.66	0.56	発明例
	6	なし	2.81	0.80	0.62	0.63	0.46	0.61	0.43	発明例
		A	2.25	0.77	0.03	0.67	0.57	0.66	0.55	発明例
		B	2.31	0.65	0.01	0.68	0.58	0.67	0.57	発明例
	7	なし	2.59	0.78	0.58	0.63	0.46	0.43	—	比較例
		A	2.11	0.68	0.02	0.67	0.58	0.41	—	比較例
		B	2.03	0.59	0.01	0.68	0.59	0.39	—	比較例
	8	なし	2.50	0.83	0.52	0.62	0.46	0.33	—	比較例
		A	2.15	0.70	0.02	0.67	0.57	0.31	—	比較例
		B	2.22	0.62	0.02	0.67	0.58	0.30	—	比較例
	9	B	2.22	0.62	0.02	0.70	0.58	0.68	0.56	発明例
金めっき SUS 304						0.70	0.61	0.68	0.60	—
グラファイト						0.69	0.60	0.67	0.60	—

* A: 硝酸 10 質量%+塩酸 50 質量%+ピクリン酸 1 質量% (50℃, 120 秒)

B: 硝酸 5 質量%+フッ酸 20 質量% (50℃, 300 秒)

—: 測定せず

【0074】

表 4 から明らかなように、BA 仕上げとしたステンレス鋼板においても、本発明の成分範囲を満足するステンレス鋼（すなわち鋼番号 3～6 および 9）に A または B の液を用いて処理を行ない、不働態皮膜の成分を調整し Cr/Fe 比を 1 以上としたセパレータを用いた単セルは、初期の出力電圧および 2000 時間経過後の出力電圧ともに、金めっきを施したセパレータやグラファイト板のセパレータと同等の出力電圧が得られ、十分に実用に耐え得るレベルであった。

【0075】

O(M)/O(H) 比が 0.9 以下のセパレータ、またはさらに、Al/(Cr+Fe) 比が 0.05 未満のセパレータを用いた単セルは、性能が一層向上し、初期の出力電圧および 2000 時間経過後の出力電圧ともに、金めっきを施したセパレータやグラファイト板のセパレータと同等の出力電圧が得られた。

【0076】

一方、本発明の成分範囲を外れるステンレス鋼（すなわち鋼番号 1, 2, 7, 8）では、不働態皮膜の組成調整処理の有無に関わらず、初期の出力電圧および 2000 時間経過後の出力電圧は、いずれも金めっきを施したセパレータやグラファイト板のセパレータに比

べて低下した。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 7 】

【図 1】 固体高分子型燃料電池の例を模式的に示す斜視図である。

【図 2】 接触抵抗の測定に用いた試料を模式的に示す断面図である。

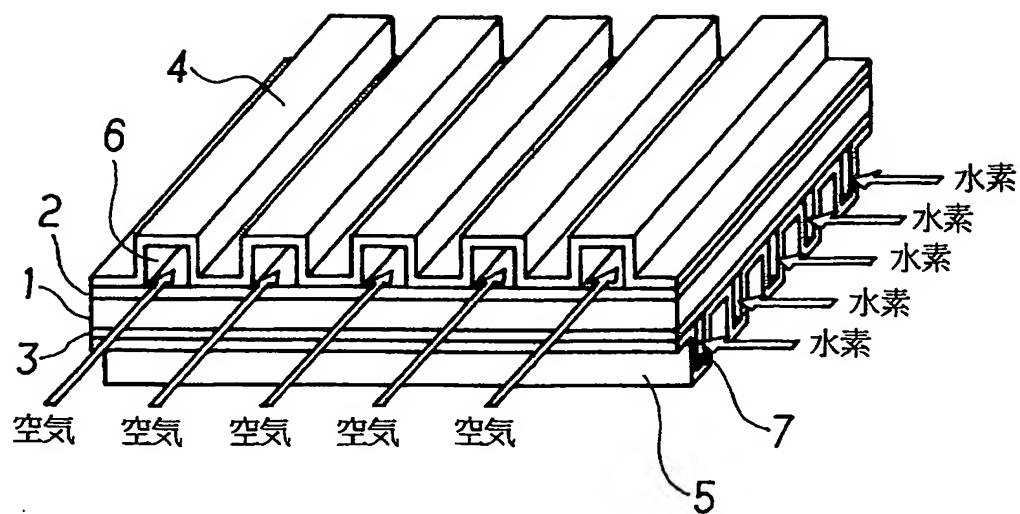
【符号の説明】

【 0 0 7 8 】

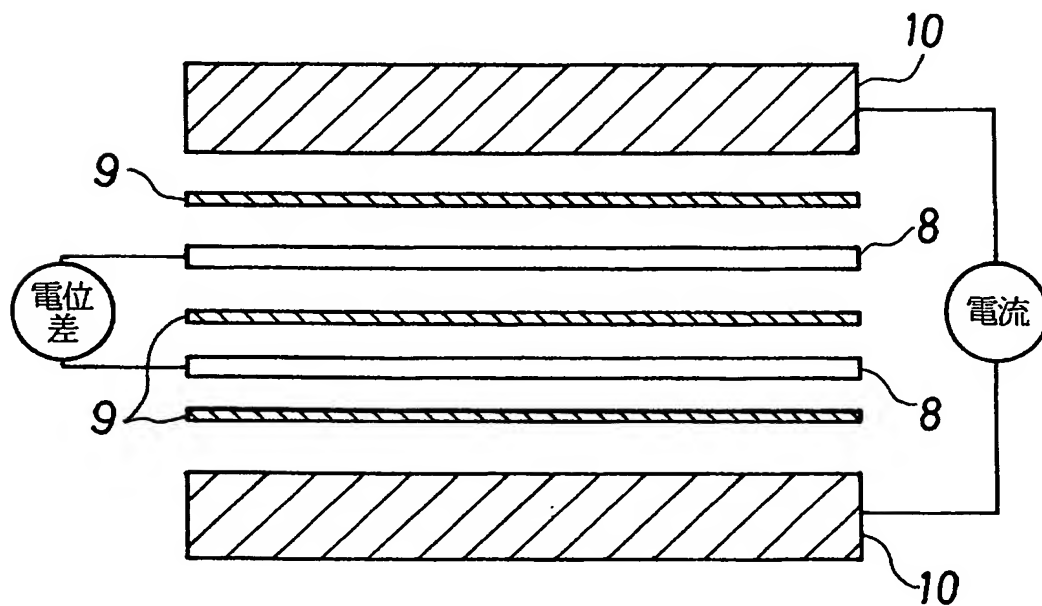
- 1 膜－電極接合体
- 2 ガス拡散層
- 3 ガス拡散層
- 4 セパレータ
- 5 セパレータ
- 6 空気流路
- 7 水素流路
- 8 試験片
- 9 カーボンペーパー
- 10 電極

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要 約】

【課 題】 耐食性が良好であると同時に、接触抵抗が小さい（すなわち電気伝導性に優れる）固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼、およびそれを用いた固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 Cを0.03質量%以下、Nを0.03質量%以下、Crを20～45質量%、Moを0.1～5.0質量%含有し、かつC含有量とN含有量の合計が0.03質量%以下を満足し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる組成を有するステンレス鋼であって、かつステンレス鋼の表面の不動態皮膜に含有されるCr含有量とFe含有量から算出されるCr/Fe比を原子数比で1以上とする。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-348772
受付番号	50301672566
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成 15 年 10 月 10 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000001258

【住所又は居所】

東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号

【氏名又は名称】

J F E スチール株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100099531

【住所又は居所】

千葉県船橋市本町 6 丁目 1 番 7 号 エスペランサ

K 4 階 小林特許事務所

【氏名又は名称】

小林 英一

特願 2 0 0 3 - 3 4 8 7 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 5 8]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 1 日

[変更理由] 名称変更

住所変更

住 所 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号

氏 名 J F E スチール株式会社